

Original document

ELASTOMER COMPOSITION HAVING EXCELLENT DAMAGE RESISTANCE

Publication number: JP2001019827

Publication date: 2001-01-23

Inventor: MASUBUCHI TETSUO

Applicant: ASAHI CHEMICAL IND

Classification:

- international: **C08L53/02; C08L53/00**; (IPC1-7): C08L53/02; C08L23/10; C08L23/16; C08L53/02; C08L53/00

- european:

Application number: JP19990197668 19990712

Priority number(s): JP19990197668 19990712

[View INPADOC patent family](#)[Report a data error here](#)

Abstract of JP2001019827

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic elastomer composition which is excellent in the resistance to scratching on a molded product surface, flexibility, heat resistance, low-temperature properties, weather resistance, strength and molding processibility. **SOLUTION:** The titled composition comprises the following components (a) and (b). (a) a hydrogenated diene copolymer prepared by hydrogenating copolymer of a vinyl aromatic compound and a conjugated diene compound which has at least one random copolymer block of the vinyl aromatic compound and the conjugated diene compound: 100 pts.wt., (b) a polypropylene mixture of components (b-1) and (b-2) below having a flexural modulus of from 20 to 700 MPa, a Shore D hardness of 20 to 60 and a melt flow rate of 1 to 60 g/10 min, wherein the average dispersed particle sized of the ethylene/propylene copolymer rubber is 2 μ m or smaller: from 5 to 900 pts.wt. (b-1) a polypropylene copolymer (containing 85 wt.% or more propylene): from 10 to 60 wt.%, (b-2) an ethylene/propylene copolymer rubber (containing 75 wt.% or less propylene): from 40 to 90 wt.%.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-19827
(P2001-19827A)

(43) 公開日 平成13年1月23日 (2001.1.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース* (参考)
C 0 8 L 53/02		C 0 8 L 53/02	4 J 0 0 2
// (C 0 8 L 53/02			
23: 10			
23: 16			
53: 00)			

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-197668	(71) 出願人 000000033 旭化成工業株式会社
(22) 出願日 平成11年7月12日 (1999.7.12)	大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
	(72) 発明者 増淵 徹夫
	神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
	旭化成工業株式会社内
	(74) 代理人 100094709
	弁理士 加々美 紀雄 (外2名)
	Fターム(参考) 4J002 BB12X BB14X BB15Y BP01W
	BP03Z FD010 FD040 FD050
	FD060 FD070 FD170

(54) 【発明の名称】 傷付き性に優れるエラストマー組成物

(57) 【要約】

【課題】 成形品表面の傷付き性、柔軟性、耐熱性、低温特性、耐候性、強度、成形加工性に優れる熱可塑性エラストマー組成物の提供。

【解決手段】 次の (a)、(b) 成分からなる熱可塑性エラストマー組成物。

(a) 少なくとも1個の、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とのランダム共重合体ブロックを有するビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との共重合体を水素添加してなる水添ジエン系共重合体：100重量部

(b)

(b-1) ポリアプロピレン系重合体 (プロピレンを85重量%以上含む)：10～60重量%

(b-2) エチレン-プロピレン系共重合体ゴム (プロピレンを75重量%以下含む)：40～90重量%

の混合物であって、該混合物中のエチレン-プロピレン系共重合体ゴムの平均分散粒径が2μm以下、該混合物の曲弾性率が20～700MPa、ショアD硬さが20～60、メルトフローレートが1～60g/10分であるポリプロピレン混合物：5～900重量部

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 少なくとも1個の、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とのランダム共重合体ブロックを有するビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との共重合体を水素添加してなる水添ジエン系共重合体：100重量部

(b)

(b-1) ポリプロピレン系重合体（プロピレンを85重量%以上含む）：10～60重量%

(b-2) エチレン-プロピレン系共重合体ゴム（プロピレンを75重量%以下含む）：40～90重量%
の混合物であって、該混合物中のエチレン-プロピレン系共重合体ゴムの平均分散粒径が2 μ m以下、該混合物の曲弾性率が20～700MPa、ショアD硬さが20～60、メルトフローレートが1～60g/10分であるポリプロピレン混合物：5～900重量部
からなることを特徴とするエラストマー組成物。

【請求項2】 水素添加ブロック共重合体（a）が、少なくとも1個のビニル芳香族化合物重合体を主体とするブロック（A）と、少なくとも1個のビニル芳香族化合物と共役ジエンとのランダム共重合体ブロック（B）とからなるブロック共重合体からなり、（a）成分を構成する全モノマーにおけるビニル芳香族化合物/共役ジエンの割合が重量比で5/95～60/40、（a）中の（A）ブロックの含量が3～50重量%、（A）ブロック中のビニル芳香族化合物の結合量が（a）成分を構成する全モノマーの3～40重量%であるブロック共重合体を水素添加し、共役ジエン部分の2重結合が80%以上飽和された、数平均分子量が5万～70万である水添ジエン系共重合体である請求項1記載のエラストマー組成物。

【請求項3】 ポリプロピレン組成物（b）が、少なくとも2段以上の逐次重合により得られるポリプロピレンを主体とした混合物であり、第一工程においてプロピレンの単独重合体またはプロピレンと α -オレフィンの共重合体（プロピレンを85重量%以上含む）またはエチレン-プロピレン共重合体（プロピレンを85重量%以上含む）を重合した後、第二工程以降で所望により少量のジエンを含むエチレン-プロピレンまたはエチレン-プロピレン- α -オレフィン共重合体を重合してなることを特徴とする、請求項1記載のエラストマー組成物。

【請求項4】 ビニル芳香族化合物がスチレンであり、共役ジエン化合物がブタジエンまたはイソプレンもしくはそれらの組み合わせであることを特徴とする請求項1記載のエラストマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は成形品表面の傷付き性（耐スクラッチ性）に優れ、また柔軟性、耐熱性、低温特性、耐候性、強度、成形加工性に優れた各種成形物

の素材として利用できる熱可塑性エラストマー組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来は加硫ゴムが主流であった自動車部品、家電部品、医療部品、雑貨用途に、生産性の優れた熱可塑性エラストマーが多く利用されるようになってきている。これらの例としてはエチレン-プロピレン共重合体とポリプロピレンからなるオレフィン系エラストマー、ポリウレタンエラストマー、軟質ポリ塩化ビニル等が挙げられる。

【0003】 しかしながらこれらの成形材料は、耐スクラッチ性、柔軟性、加工性、経済性、リサイクル性の面でそれぞれ欠点を有しているのが現状である。すなわちオレフィン系エラストマーは比較的安価で耐候性、耐熱性に優れたものの柔軟性、耐スクラッチ性に劣る。ポリウレタンエラストマーは耐スクラッチ性に優れたものの、柔軟性、耐候性に劣りかつ高価であるという欠点を有している。また軟質塩化ビニルは、比較的安価であり耐候性、耐スクラッチ性に優れたものの、低温での柔軟性、リサイクル性に劣るという欠点を有している。

【0004】 また、ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体の水素添加誘導体（以下、水添ブロック共重合体と略記する）を用いたエラストマー組成物についてもいくつかの提案がなされている。例えば特開昭50-14742号、特開昭52-65551号、特開昭58-206644号各公報には水添ブロック共重合体にゴム用軟化剤およびオレフィン系樹脂を配合した組成物が開示されている。しかしこれらの組成物もオレフィン系エラストマーと同様、耐スクラッチ性の劣るものであった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記従来の技術課題を背景になされたもので、柔軟性、耐候性、耐熱性、低温特性、強度、成形加工性に優れた水添ブロック共重合体の特性を生かしつつ、耐スクラッチ性を改良した熱可塑性エラストマー組成物を提供するものであり、そのエラストマー組成物は表面塗装の不要な自動車の内、外装部品等に好適に用いることができる。

【0006】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明は、

(a) 少なくとも1個の、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とのランダム共重合体ブロックを有するビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との共重合体を水素添加してなる水添ジエン系共重合体：100重量部、

(b)

(b-1) ポリプロピレン系重合体（プロピレンを85重量%以上含む）：10～60重量%

(b-2) エチレン-プロピレン系共重合体ゴム（プロピレンを75重量%以下含む）：40～90重量%
の混合物であって、エチレン-プロピレン系共重合体ゴ

ムの平均分散粒径が $2\mu\text{m}$ 以下、該混合物の曲弾性率が $20\sim 700\text{MPa}$ 、ショアD硬さが $20\sim 60$ 、メルトフローレートが $1\sim 60\text{g}/10\text{分}$ であるポリプロピレン混合物：5～900重量部、からなることを特徴とするエラストマー組成物である。

【0007】以下、本発明に関して詳細に説明する。本発明の(a)成分は、少なくとも1個の、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とのランダム共重合体ブロックを有するビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との共重合体を水素添加してなる水添ジエン系共重合体である。

【0008】(a)成分を構成する好ましいビニル芳香族化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルスチレン、N,N-ジメチル- p -アミノエチルスチレン、N,N-ジエチル- p -アミノエチルスチレン、ビニルピリジンなどが挙げられ、より好ましくはスチレン、 α -メチルスチレンであり、これらは単独であるいは混合して使用される。また、好ましい共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、クロロプレンが挙げられ、より好ましくは1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエンであり、最も好ましくは1,3-ブタジエン、イソプレンである。

【0009】(a)成分中の全モノマーにおけるビニル芳香族化合物/共役ジエンの好ましい重量比は、 $5/95\sim 60/40$ であり、さらに好ましくは $7/93\sim 50/50$ である。ビニル芳香族化合物が5重量%未満では、機械的強度、加工性、耐熱性が劣り、また得られる水添ジエン系共重合体をペレット化した場合、ブロッキングしやすくなる。ビニル芳香族が60重量%を超えると、樹脂状となり、耐衝撃性、柔軟性、低温特性および透明性が劣る。

【0010】(a)成分の水素添加前の好ましいビニル結合を有する共役ジエン部分の量は20%を超えて、さらに好ましくは40%以上、最も好ましくは60%以上である。20%以下では、ポリオレフィン系樹脂にブレンドした場合の柔軟改良効果が低下する。共役ジエン部分の二重結合の水素添加率は、80%以上であり、好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上である。80%未満では透明性、耐熱性、耐候性、機械的強度が劣り好ましくない。

【0011】(a)成分の数平均分子量は5万～70万、好ましくは8万～50万、さらに好ましくは10～30万である水添ジエン系重合体である。数平均分子量が5万未満では得られる水添ジエン系共重合体をペレット化した場合ブロッキングしやすくなるほか、他の樹脂

とブレンドした場合、機械的強度、成形外観が劣り、70万を超えると加工性が劣る。

【0012】水添ブロック共重合体の分子量分布〔重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)〕は5以下、好ましくは2以下、さらに好ましくは1.5以下である。分子量分布が5を超えるとエラストマー組成物の強度、耐熱性が十分でなく好ましくない。

【0013】本明細書記載の分子量および分子量分布は、たとえばGPC(Gel Permeation Chromatography)法により測定される。GPC分析では標準ポリスチレンで作成した検量線を用い分子量を計算することができる。

【0014】(a)成分としては、好ましくは請求項2に記載の水添ジエン系共重合体であり、これを用いると機械的強度、成形性などのポリオレフィン系樹脂本来の優れた特徴をより高く保持しつつ、耐傷付き性、柔軟性、耐熱性に一段と優れたエラストマー組成物が得られる。以下の本発明の(a)成分の説明は、請求項2に示した水添ジエン系共重合体を例にして説明する。

【0015】(a)成分における(A)ブロックはビニル芳香族化合物を主体とした重合体ブロックを水素添加してなるブロックであり、他に共重合可能なビニル化合物を好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下共重合してもよい。

【0016】(A)ブロック中のビニル芳香族化合物の好ましい結合含量は(a)成分を構成する全モノマーの少なくとも3～40重量%、さらに好ましくは5～30重量%である。(A)ブロックのビニル芳香族の結合含量が全モノマーの3重量%未満では、耐熱性、機械的強度が劣り、また得られる水添ジエン系共重合体をペレット化した場合、ブロッキングしやすくなるほか、他の成分とブレンドした場合、加工性が劣り、一方40重量%を超えると透明性、柔軟性、加工性、低温特性が劣る。

【0017】(B)ブロックはビニル芳香族化合物と共役ジエンとのランダム共重合体ブロックを水素添加してなるブロックである。(B)ブロック中のビニル芳香族化合物の好ましい結合含量は(a)成分を構成する全モノマーの2～50重量%、好ましくは4～40重量%、さらに好ましくは6～30重量%である。

【0018】また、(a)ブロック共重合体中の(A)ブロックの好ましい含量は、(A)ブロック3～50重量%、より好ましくは5～40重量%〔ただし、(A)+(B)=100重量%〕である。

【0019】本発明で用いられる水添共重合体は、少なくとも1個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック(A)、少なくとも1個のビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とのランダム共重合体ブロック(B)とからなるブロック共重合体を水素添加してなるブロック共重合体であり、例えばB、A-B、A-B-A、B

-A-B-A、A-B-A-B-A、B-A-B-A-B、[A-B]₁-X、または[A-B-A]₁-X〔式中、A、Bは前記(A)、(B)ブロックに同じ。1は2~4の整数、Xはカップリング剤残基を示す。〕等の構造を有する。

【0020】また、本発明で(a)成分として用いられる水添ブロック共重合体のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック(A)、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とのランダム共重合体ブロック(B)は、それぞれの重合体ブロックにおけるビニル芳香族化合物または共役ジエン化合物の分布がテーパード(分子鎖にそってモノマー成分が増加または減少するもの)または一部ブロック状またはこれらの任意の組み合わせであってもよく、また重合体ブロック(A)および(B)がそれぞれ2個以上ある場合は、各重合体ブロックはそれぞれが同一構造であってもよく、異なる構造であってもよい。

【0021】これらのブロック共重合体は上記した構造を有するものであれば、その製造方法を制限するものではなく、例えば、特公昭40-23798号公報、特開平3-72512号公報等に記載された方法により、リチウム触媒を用いて不活性溶媒中で水素添加前のビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体を合成することができる。

【0022】水素添加の製造方法としては、例えば、特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、特開昭60-220147号公報、特開昭61-33132号公報あるいは特開昭62-207303号公報の方法が挙げられる。その際の共役ジエン化合物に由来する脂肪族二重結合は、少なくとも80%、好ましくは90%以上が水素添加され、一方ビニル芳香族化合物の20%未満、好ましくは10%未満が水素添加されるように選択される。上記水素添加ブロック共重合体の水素添加率については、赤外線分光分析や核磁気共鳴分析により容易に知ることができる。

【0023】本発明の(b)成分であるポリプロピレン混合物は従来のポリプロピレンとEPゴム等との押出機、ブラベンダー等による混合物とは異なり、反応器中で重合と同時に混合物が形成される、塑弾性を有するポリオレフィンエラストマーが好適に用いられる。この混合物は、形成されるゴム相がポリプロピレンマトリックス中に微細かつ均等に分布するため、従来のブレンドによる混合物に比べ、耐スクラッチ性に優れる。従って本発明の熱可塑性エラストマー組成物に添加すると、耐スクラッチ性、柔軟性を損なわず、成形加工性および成形外観(フローマーク)を向上させる役割を有する。

【0024】本発明の(b)成分であるポリプロピレン混合物は、例えば少なくとも二段以上の逐次重合により得られるプロピレン共重合体混合物である。第一工程においてプロピレンの単独重合体またはプロピレンと α -

オレフィンの共重合体(プロピレンを85重量%以上含む)またはエチレンプロピレン共重合体(プロピレンを85重量%以上含む)を重合して成分(b-1)を生成し、次の工程以降においてエチレン-プロピレン(プロピレンを75重量%以下含む)またはエチレン-プロピレン- α -オレフィン(少量のジエンを含んでも良い)共重合体(プロピレンを75重量%以下含む)を重合して成分(b-2)を生成する。

【0025】第一工程のプロピレンの重合は、得られるポリプロピレンのアイソタクチック指数が80%以上、好ましくは85%以上、さらに好ましくは90%以上であるような量のエチレンまたは α -オレフィン、例えばブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、およびオクテン-1またはそれらの組み合わせの存在下で行うことができる。

【0026】第二工程以降のエチレン-プロピレン共重合体またはエチレン-プロピレン- α -オレフィン共重合体を重合するために使用するモノマーはプロピレンとエチレンおよび/または α -オレフィン(例えばブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、およびオクテン-1またはそれらの組み合わせ)である。第二工程以降の共重合体の重合は、共役または共役でないジエン、例えば、ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、およびエチレデン-ノルボルネン-1の存在下で行うことができる。ジエンは存在する時には典型的には第二工程以降に使用する全モノマーの重量に対して0.5~10重量%である。

【0027】成分(b)のポリプロピレン組成物中の(b-1)の量は10~60重量%、好ましくは15~50重量%、(b-2)の量は40~90重量%、好ましくは50~85重量%である。

【0028】また、成分(b)のポリプロピレン混合物中に共重合された全エチレン量は15~60重量%、好ましくは17~45重量%、さらに好ましくは20~35重量%である。また(b)のポリプロピレン混合物中に共重合された全 α -オレフィンの量は0~30重量%、好ましくは3~20重量%、さらに好ましくは5~10重量%である。

【0029】混合物(b)は、示差走査熱量分析法(DSC)で測定すると、120℃よりも高い温度、好ましくは140℃よりも高い温度において存在する少なくとも1個の溶融ピークを示す。さらに、混合物(b)は曲げ弾性率20~700MPa、好ましくは50~300MPa、さらにこのましくは70~200MPaである。また、混合物(b)のショアD硬さは20~60、好ましくは30~50である。

【0030】また混合物(b)のメルトフローレイト(ASTM D1238、230℃、2.16kg荷重に従って測定した値。以下MFRと略記する)は1~6

0g/10分、好ましくは5~50g/10分、さらに好ましくは10~40g/10分である。MFRが1g/10分未満ではエラストマー組成物の熔融粘度が高く、エラストマー組成物の成形加工性(流動性)が低下し、また成形品の外観が悪化する(フローマークの発生)ので好ましくない。また、MFRが1g/10分未満では、エラストマー組成物の耐スクラッチ性も低下するので好ましくない。一方、MFRが60g/10分を超えるとエラストマー組成物の強度、耐熱性が低下するので好ましくない。

【0031】混合物(b)中に分散する、エチレン-プロピレン系共重合体ゴムの平均分散粒径は2 μ m以下、好ましくは1.5 μ m以下である。ゴムの平均分散粒径が2 μ mを越えると、エラストマー組成物の耐スクラッチ性が極端に低下するので好ましくない。

【0032】成分(b)のポリプロピレン混合物の重合に使用する触媒は、チーグラー-ナッタ型触媒である。好ましい触媒は塩化マグネシウム上に担持されたチタン化合物および電子供与体化合物(内部供与体)を含有する固体触媒成分とトリアルキルアルミニウム化合物および電子供与体化合物(外部供与体)との反応生成物である。触媒の調整方法、成分(b)の重合方法としては、例えば、特開平3-205439号公報、特開平6-25367号公報、特開平6-25489号公報等が挙げられる。

【0033】本発明の熱可塑性エラストマー組成物中の成分(b)のポリプロピレン混合物の配合量は、水添ブロック共重合体(a)100重量部に対し、5~900重量部、好ましくは10~500重量部、さらに好ましくは15~200重量部である。成分(b)のポリプロピレン混合物の配合量が900重量部を越えるとゴム弾性が低下し好ましくない。成分(b)のポリプロピレン混合物の配合量が5重量部未満では、熱可塑性エラストマー組成物の成形外観が悪化する(フローマークが発生する)ので好ましくない。

【0034】なお、本発明に用いる成分(b)のポリプロピレン混合物としては、Adflex、Hifax(Montell社製、Catalloy TPOシリーズ)等の名称で容易に入手することができる。

【0035】本発明の組成物は、所望により炭化水素油を添加することができる。炭化水素油は得られる組成物の柔軟性、加工性を改良する効果を有しており、非芳香族系の鉱物油または液状もしくは低分子量の合成軟化剤が適している。非芳香族系の鉱物油としては一般に知られているパラフィン系オイルおよびナフテン系オイルを使用することができるが、なかでも芳香族環成分が10重量%以下のパラフィン系オイルが好ましい。

【0036】炭化水素油の配合量は、水素添加ブロック共重合体100重量部に対し、0~200重量部、好ましくは0~100重量部、さらに好ましくは0~60重

量部である。炭化水素油の配合量が200重量部を超えるとエラストマー組成物の耐スクラッチ性、耐熱性が低下するので好ましくない。

【0037】また、発明の組成物には所望により、ポリオレフィン系樹脂を添加することができる。添加できるポリオレフィン系樹脂としては、具体的にはポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等があげられる。ポリエチレン樹脂としては低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレンと炭素数3~8の α -オレフィンとの共重合体等があげられる。エチレンと炭素数3~8の α -オレフィンとの共重合体の場合、共重合体中の α -オレフィンとしてはプロピレン、ブテン-1、イソブテン、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1等があげられる。また、 α -オレフィンの割合は30重量%以下のものが用いられる。

【0038】ポリプロピレン樹脂としては、プロピレン単独重合体またはプロピレンとエチレンまたは炭素数3~8の α -オレフィンとの共重合体である(以下プロピレン系樹脂と略記する)。プロピレンとエチレンまたは炭素数3~8の α -オレフィンとの共重合体の場合、共重合体中の α -オレフィンとしては、ブテン-1、イソブテン、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1等があげられる。また、エチレンまたは α -オレフィンの割合は30重量%以下のものが用いられる。これらのプロピレン系樹脂は、従来公知の方法で合成することができ、例えばチーグラー-ナッタ型触媒を用いて合成されるプロピレン単独重合体、またはランダムあるいはブロックのプロピレンとエチレンまたは α -オレフィンとの共重合体があげられる。耐熱性、成形性の優れたエラストマー組成物を得るためには、ポリオレフィン系樹脂としてはポリプロピレン系樹脂を用いる方が好ましい。これらのポリオレフィン系樹脂のMFRは1~100g/10分、好ましくは5~60g/10分である。MFRが1g/10分未満ではエラストマー組成物の熔融粘度が高く、エラストマー組成物の成形加工性(流動性)が低下し、また成形品の外観が悪化する(フローマークの発生)ので好ましくない。また、MFRが100g/10分を超えるとエラストマー組成物の強度、耐熱性が低下するので好ましくない。

【0039】これらのポリオレフィン系樹脂は、熱可塑性エラストマー組成物の硬さの調整、および加工性を改良する効果を有しており、配合量は、水素添加ブロック共重合体100重量部に対し0~150重量部、好ましくは0~110重量部、さらに好ましくは0~80重量部である。

【0040】さらに本発明の組成物は必要に応じて無機充填剤、安定剤、滑剤、着色剤、シリコンオイル、難燃剤等を添加しても良い。無機充填剤としては、例えば炭酸カルシウム、タルク、水酸化マグネシウム、マイカ、

硫酸バリウム、けい酸(ホワイトカーボン)、酸化チタン、カーボンブラック等が挙げられる。安定剤としてはヒンダードフェノール系酸化防止剤、りん系熱安定剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系UV吸収剤等が挙げられる。滑剤としてはステアリン酸、ステアリン酸エステル、ステアリン酸の金属塩等が挙げられる。

【0041】一般に、本発明のエラストマー組成物を製造する方法としては、重合体成分をブレンドする為に従来技術で知られているいかなる方法を使用しても良い。最も均質なブレンド物を得るためには、通常使われているミキシングロール、ニーダー、バンバリーミキサーおよび押出機のような各種の混練機を使用して溶融混練する方法が望ましい。溶融混練する前に、これらの配合物をヘンシェルミキサー、タンブラー、リボンブレンダーのような混合機を用いて予めドライブレンドし、該混合物を溶融混練することにより均質なエラストマー組成物が得られる。

【0042】本発明のエラストマー組成物の成形加工法としては、射出成形、押出成形、圧縮成形等が適応可能である。

【0043】本エラストマー組成物は耐傷付き性、柔軟性、低温特性、耐候性、強度、成形加工性にすぐれるので、外観の重要なエラストマー部品として使用することができ、例えば、自動車のモール類、表皮材(シート)、シフトレバーノブ、ハンドル、ドアノブ等の内、外装部品、家電製品の各種取手、表皮材、バンパー、ホース等、軟質PVCの代替材料として好適に用いることができる。

【0044】

【発明の実施の形態】実施例および比較例において、各種の評価方法に用いられた試験法は以下の通りである。

【0045】(1) 硬さ[—]: JIS K6253、Aタイプ、23℃で測定。

(2) 引張強さ[kgf/cm²]: JIS K6251、3号ダンベル、試料は2mm厚のプレスシートを用いた。

(3) 伸び[%]: JIS K6251、3号ダンベル、試料は2mm厚のプレスシートを用いた。

(4) 反発弾性[%]: JIS K6255、リュウケ振子式、23℃

(5) メルトフローレイト(MFR)[g/10分]: ASTM D1238、230℃、2.16kg荷重にて測定した。

【0046】(6) 耐傷付き性、光沢保持率[%]: 射出成形にて平滑な表面の平板を成形した。平板を水平に置き、荷重40g/cm²を加えた綿布を置き、200回往復させた。その摩擦面の光沢度をJISK7105の方法で測定し(E1)、摩擦前の光沢度(E0)からの保持率;(E1/E0)×100(%)を求めた。

【0047】(7) シボ落ち試験: 射出成形にて表面シボ(梨地、エッジング深さ約20ミクロン)の平板を成形した。平板を100℃のオーブン中に168時間放置した。オーブンから取り出した後、目視にて表面状態を観察し、変化の無いものを○、若干光沢の出たものを△、光沢の出たものを×とした。

【0048】(8) 成形加工性: 射出成形機にて、幅70mm、長さ130mm、厚み2mm、サイドゲート平板を下記の条件にて成形した。その成形体を目視にてフローマーク、艶等の外観を観察し、良好なものを○、やや不良なものを△、不良なものを×とした。

【0049】シリンダー温度C1: 200℃、C2: 210℃、C3: 210℃、ノズル温度: 200℃、射出速度: 低速、金型温度: 40℃また、実施例および比較例で使用された各成分は以下のとおりである。

【0050】成分(a)-1

A-B[スチレン重合体ブロック(A)、スチレンと共役ジエンとのランダム共重合体ブロック(B)、(a)-1~6において同じ]の構造を有し、数平均分子量130000、分子量分布1.1、全結合スチレン量35重量%、(a)中の(A)ブロックの含量が35重量%、ブロック(A)中に含まれるスチレン量が(a)に含まれる全スチレン量35重量%中の60%、水素添加前のポリブタジエン部の1,2-ビニル結合量が75重量%、ポリブタジエン部の水素添加率99%のスチレン/ブタジエンブロック共重合体の水素添加ブロック共重合体を特開昭60-220147号公報に記載された方法により合成した。

【0051】成分(a)-2

A-B-Aの構造を有し、数平均分子量150000、分子量分布1.1、全結合スチレン量15重量%、(a)中の(A)ブロックの含量が18重量%、ブロック(A)に含まれるスチレン量が(a)に含まれる全スチレン量18重量%中の50%、水素添加前のポリブタジエン部の1,2-ビニル結合量が76重量%、ポリブタジエン部の水素添加率99%のスチレン/ブタジエンブロック共重合体の水素添加ブロック共重合体を特開昭60-220147号公報に記載された方法により合成した。

【0052】成分(a)-3

A-B-Aの構造を有し、数平均分子量280000、分子量分布1.2、全結合スチレン量25重量%、(a)中の(A)ブロックの含量が21重量%、ブロック(A)に含まれるスチレン量が(a)に含まれる全スチレン量25重量%中の60%、水素添加前のポリブタジエン部の1,2-ビニル結合量が77重量%、ポリブタジエン部の水素添加率99%のスチレン/ブタジエンブロック共重合体の水素添加ブロック共重合体を特開昭60-220147号公報に記載された方法により合成した。

【0053】成分(a)-4

A-B-Aの構造を有し、数平均分子量135000、分子量分布1.2、全結合スチレン量31重量%、

(a)中の(A)ブロックの含量が36重量%、ブロック(A)に含まれるスチレン量が(a)に含まれる全スチレン量31重量%中の60%、水素添加前のポリイソブレン部の3、4-結合量が65重量%、ポリイソブレン部の水素添加率99%のスチレン/イソブレンブロック共重合体の水素添加ブロック共重合体を特開昭60-220147号公報に記載された方法により合成した。

【0054】成分(a)-5

B-A-B-Aの構造を有し、数平均分子量160000、分子量分布1.1、結合スチレン量35重量%、

(a)中の(A)ブロックの含量が40重量%、ブロック(A)に含まれるスチレン量が(a)に含まれる全スチレン量35重量%中の50%、水素添加前のポリブタジエン部の1、2-ビニル結合量が78重量%、ポリブタジエン部の水素添加率99%のスチレン/ブタジエンブロック共重合体の水素添加ブロック共重合体を特開昭60-220147号公報に記載された方法により合成した。

【0055】成分(a)-6

A-B-Aの構造を有し、数平均分子量150000、分子量分布1.1、結合スチレン量18重量%、(a)中の(A)ブロックの含量が18重量%、ブロック

(A)に含まれるスチレン量が(a)に含まれる全スチレン量18重量%中の100%(したがって、ブロック(A)に全スチレンが重合され、ブロック(B)はポリブタジエンブロック)、水素添加前のポリブタジエン部の1、2-ビニル結合量が80重量%、ポリブタジエン部の水素添加率99%のスチレン/ブタジエンブロック共重合体の水素添加ブロック共重合体を特開昭60-220147号公報に記載された方法により合成した。

【0056】固体触媒の調整; $MgCl_2$ が完全に溶解するまで無水 $MgCl_2$ および無水エタノール49.5g、ワセリン油100mlおよびシリコンオイル100mlを120℃にて窒素雰囲気化にて攪拌した。次いで、この混合物を、ワセリン油150mlおよびシリコンオイル150mlを予め入れた1500mlのオート

クレーブ中に移した後、120℃、3000rpmにて3分間攪拌した。この混合物を冷却されたn-ヘプタン1000ml中、攪拌下にて添加し、 $MgCl_2 \cdot 3EtOH$ の球状固体を析出させた(平均粒径30~150 μm)。さらに得られた固体を窒素雰囲気下にて50℃から100℃に昇温しながら乾燥し、 $EtOH/MgCl_2$ モル比1.27に調整した。得られた固体は多孔度0.139cc/g、表面積9.1 m^2/g 、嵩密度0.564g/ccを有した。

【0057】この固体(担体)25gを、 $TiCl_4$ 625ccを予め入れた攪拌付きオートクレーブ中に、0℃、窒素雰囲気下にて添加した。さらにこのオートクレーブを1時間かけて100℃に昇温した。昇温課程において温度が40℃になった時に、ジイソブチルフラートをマグネシウムの1/8倍モル比添加した。100℃で2時間攪拌後、同温度にて静置し固体を沈殿させた。上澄み液をサイホンにて吸引し除去した。 $TiCl_4$ 550mlを新たに添加し120℃にて1時間攪拌後静置した。上澄み液をサイホンにて吸引除去後、残った固体を無水ヘキサン200mlを用い60℃にて6回、室温にて3回洗浄した。真空にて乾燥後、成分(b)の重合用触媒として使用した。

【0058】成分(b)-1、成分(b)-2を下記方法により重合した。重合は一つの反応器から次の反応器へ順次移送する装置を備えた、一連の反応器中で連続的に行った。22リットルの攪拌付きオートクレーブ中に、20℃にて液体プロピレンを16リットル、および前述の固体触媒約0.15gとトリエチルアルミニウム10%のヘキサン溶液75mlとシクロヘキシルメチルジメトキシシラン(CMMS)との混合物よりなる重合触媒(A1/CMMSモル比7.5)を添加し、20℃で24分間重合させた。次いでこのプレポリマーを気相中の第一の反応器に送り、そこでプロピレンの単独重合を行った。さらにこの重合体を第二反応器へ移し、そこでエチレンとプロピレンとの共重合を行った。第一および第二反応器の重合条件および得られた最終生成物の性状を表1に示した。

【0059】

【表1】

表1

		成分 (b) - 1	成分 (b) - 2
第一反応器	温度 (°C)	70	70
	圧力 (atm)	30	30
	重合時間 (分)	30	30
	気相中の水素 (モル%)	6	2
	イソタクチック指数 (重量%)	95.5	95.4
第二反応器	温度 (°C)	50	50
	圧力 (atm)	14	14
	時間 (分)	250	250
	気相中の水素 (モル%)	7	4
	気相中のエチレン (モル%)	19.5	23.5
最終生成物	収量 (重合体Kg/触媒g)	7.5	8.3
	エチレン含量 (wt%)	22.5	30.1
	ホモポリプロピレン量 (wt%)	43.0	28.5
	融点 (°C)	164	163
	曲げ弾性率 (MPa)	103	83
	ショアD硬さ	43	40
	MFR (g/10分)	28	12
	ゴムの平均分散粒径 (μm)	0.4	0.5

【0060】成分 (b) - 3

モンテル社製、キャタロイ Adflex KS-084 P、MFR 30g/10分。曲弾性率 108MPa、ショアD硬さ 44、ゴムの平均分散粒径 0.4μm。

【0061】成分 (b) - 4

モンテル社製、キャタロイ Adflex KS-359 P、MFR 12g/10分。曲弾性率 83MPa、ショアD硬さ 41、ゴムの平均分散粒径 0.6μm。

【0062】成分 (b) - 5

モンテル社製、キャタロイ Adflex KS-221 P、MFR 2.5g/10分。曲弾性率 350MPa、ショアD硬さ 53、ゴムの平均分散粒径 0.5μm。

【0063】成分 (c)

出光興産製、パラフィン系オイル。ダイアナプロセスオイル PW-380 (動粘度: 380cSt)。

【0064】成分 (d)

JPO製、ショーアロマー MK511 (ブロックタイプポリプロピレン)、MFR 15g/10分。曲弾性率 1400MPa

実施例 1~4

水添ブロック共重合体として (a) - 2、ポリプロピレン混合物として (b) - 1 を用い表 1 に示した各割合にてヘンシェルミキサーでブレンドした後、45mm 径の同方向二軸押出機にて 220°C の条件で溶融混練しエラストマー組成物のペレットを得た。物性および成形加工性の結果を表 2 に示した。

【0065】比較例 1~5

水添ブロック共重合体として (a) - 2、(a) - 6、(a) - 7 を用い、ポリプロピレン混合物として (b) - 1、および比較として押出しブレンドタイプの TPO (PP/EPDM ブレンド) である Santoprene 203-40 (曲げ弾性率 80MPa、ショアD硬さ 40、MFR 8g/10分、ゴムの分散粒径 9μm) を用い、実施例 1~4 の方法と同様に混練し評価した。結果を表 2 に示した。この結果から本発明の範囲外の組成物はいずれかの物性が悪いことが明らかである。

【0066】

【表 2】

表 2

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
組成	(a) 成分	(a)-2	(a)-2	(a)-2	(a)-2
	水添ブロック共重合体	100	100	100	100
重量部	(b) 成分	(b)-1	(b)-1	(b)-1	(b)-1
	プロピレン混合物	20	50	100	200
物性	MFR (g/10分)	7	8	9	14
	硬さ (JIS A)	65	71	74	90
	引張強さ (MPa)	9.4	10.0	10.5	11.3
	伸び (%)	980	860	800	750
	反撥弾性 (%)	55	50	45	40
シボ落ち試験		○	○	○	○
耐傷付き性		97	96	96	90
光沢保持率 (%)					
成形加工性		○	○	○	○

【0067】

【表3】

表 3

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
組成	(a) 成分	(a)-2	(a)-2	(a)-2	(a)-6
	水添ブロック共重合体	100	100	100	100
重量部	(b) 成分	(b)-1	(b)-1	Santoprene203-40	(b)-1
	プロピレン混合物	—	950	100	100
物性	MFR (g/10分)	2	25	2	6
	硬さ (JIS A)	46	96	75	83
	引張強さ (kgf/cm ²)	9.4	11.6	5.8	14.0
	伸び (%)	980	800	600	850
	反撥弾性 (%)	58	32	38	58
シボ落ち試験		×	○	○	○
耐傷付き性		99	62	25	65
光沢保持率 (%)					
成形加工性		×	○	×	△

【0068】実施例5～11

水添ブロック共重合体として (a)-1、(a)-2、(a)-3、(a)-4、(a)-5、(a)-6 を用い、ポリプロピレン混合物として (b)-1、(b)-2、(b)-3、(b)-4 を用い、表4に示した各割合にてヘンシェルミキサーでブレンドした後、45mm 径の同方向二軸押出機にて220℃の条件で熔融混練し

エラストマー組成物のペレットを得た。次にこのエラストマー組成物のペレットを成形して結果を表4、表5に示した。この結果より、本発明のエラストマーは耐傷付き性、強度、耐熱性に優れ、また熔融特性も良好であり、射出成形性に優れていることが明らかである。

【0069】

【表4】

表 4

組成	(a) 成分	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
	水添ブロック共重合体	(a)-1 100	(a)-3 100	(a)-4 100	(a)-5 100
重量部	(b) 成分	(b)-1	(b)-1	(b)-1	(b)-1
	ポリプロピレン混合物	100	100	100	100
物性	MFR (g/10分)	18	4.2	12	13
	硬さ (JIS A)	80	73	78	72
	引張強さ (kgf/cm ²)	5.5	15.2	12.5	10.3
	伸び (%)	650	980	750	1040
	耐傷付き性	91	98	94	97
	光沢保持率 (%)				
シボ落ち試験		○	○	○	○
成形加工性		○	○	○	○

【0070】

【表5】

表 5

組成	(a) 成分	実施例 9	実施例 10	実施例 11
	水添ブロック共重合体	(a)-2 100	(a)-2 100	(a)-2 100
重量部	(b) 成分	(b)-2	(b)-3	(b)-4
	ポリプロピレン混合物	100	100	100
物性	MFR (g/10分)	6	11	7
	硬さ (JIS A)	65	73	70
	引張強さ (kgf/cm ²)	8.2	10.0	8.5
	伸び (%)	950	970	960
	耐傷付き性	95	98	97
	光沢保持率 (%)			
シボ落ち試験		○	○	○
成形加工性		○	○	○

【0071】実施例 12~18

水添ブロック共重合体として (a)-2、(a)-4、(a)-5 を用い、プロピレン混合物として (b)-3、(b)-4 を用い、炭化水素油として (c) を用い、ポリオレフィン系樹脂として (d) を用い、表 6、表 7 に示した各割合にて、実施例 5~12 の方法と同様

に混練し評価した。結果を表 6、表 7 に示した。この結果より、本発明のエラストマーは耐傷付き性、強度、耐熱性に優れ、また熔融特性も良好であり、射出成形性に優れていることが明らかである。

【0072】

【表 6】

表 6

組成	(a) 成分	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15
	水添ブロック共重合体	(a)-2 100	(a)-2 100	(a)-2 100	(a)-4 100
重量部	(b) 成分	(b)-3	(b)-3	(b)-3	(b)-3
	ポリプロピレン混合物	100	100	100	100
物性	(c) 成分	(c)	(c)	(c)	(c)
	炭化水素油	40	—	40	40
	(d) 成分	(d)-1	(d)-1	(d)-1	(d)-1
	ポリオレフィン系樹脂	—	70	70	70
物性	MFR (g/10分)	14	10	22	6
	硬さ (JIS A)	61	93	86	85
	引張強さ (kgf/cm ²)	6.9	10.8	7.6	14.5
	伸び (%)	900	720	730	800
	耐傷付き性	93	92	95	92
	光沢保持率 (%)				
シボ落ち試験		○	○	○	○
成形加工性		○	○	○	○

【0073】

【表 7】

表 7

		実施例16	実施例17	実施例18
組 成	(a) 成分	(a)-5	(a)-2	(a)-2
	水添ブロック共重合体	40	40	40
重 量 部	(b) 成分	(b)-3	(b)-3	(b)-4
	ポリプロピレン混合物	60	60	60
部	(c) 成分	(c)	(c)	(c)
	炭化水素油	40	40	40
物 性	(d) 成分	(d)-2	(d)-2	(d)-2
	ポリオレフィン系樹脂	85	70	70
物 性	MFR (g/10分)	8.5	6.0	6.5
	硬さ (JIS A)	96	85	86
	引張強さ (kgf/cm ²)	120	115	113
	伸び (%)	730	770	770
	耐傷付き性 光沢保持率 (%)	89	79	78
シボ落ち試験		○	○	○
成形加工性		○	○	○

【0074】

【発明の効果】本発明によって得られるエラストマー組成物は、耐傷付き性、強度、耐熱性、柔軟性、成形加工性に優れるため、自動車部品、家電部品、玩具、雑貨等の分野で好適に利用することができるが、特に耐傷付き性に優れるため製品外観を必要とするインパネ、アーム

レスト、ハンドル、ホーンパッド等の自動車内装部品やウインドモール、バンパー等の自動車外装部品に好適に使用することができる。また、成形品表面の耐傷付き性、成形加工性に優れるため、従来必要であった塗装工程をなくすることができるので、高生産性、低コストが実現される。